

PN - JP59197596 A 19841109  
 AP - JP19830068919 19830419  
 PA - KAWASAKI SEITETSU KK  
 IN - HARADA SHIYUNICHI  
 I - C25D11/36  
 TI - PHOSPHATE TREATMENT FOR STEEL PLATE  
 AB - PURPOSE: To promote the formation of a phosphate film without using an oxidizing agent as a promotor, in forming the phosphate film on the surface of a steel strip, by passing a pulse current or positive and negative reversal cycle currents to the steel strip immersed in a phosphate treating liquid.  
 - CONSTITUTION: A steel strip is treated with a treating liquid containing phosphate of Zn, Fe or Mn to continuously form a phosphate film of the above mentioned metal to the surface thereof within a short time. In this treatment, electrode plates 10 are arranged in a treating tank 8 filled with a phosphate treating liquid 6 at constant intervals and the steel strip 2 is continuously passed between the electrode plates 10 through dummy rolls 4 to form a phosphate film on the surface thereof. During this operation, by passing a pulse current or positive and negative reversal cycle currents through the electrode plates 10 and the steel strip 2 from a power source 12, the forming speed of the phosphate film is promoted without using an oxidizing agent of H<sub>2</sub> generated on the surface of the steel strip 2.

GR - C271  
 ABV - 009066  
 ABD - 19850326

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197596

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 11/36

識別記号

庁内整理番号  
7141—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 鋼板のりん酸塩処理方法

式会社技術研究所内

⑯ 出 願 人 川崎製鉄株式会社

神戸市中央区北本町通1丁目1

番28号

⑰ 特 願 昭58—68919

⑱ 出 願 昭58(1983)4月19日

⑲ 発 明 者 原田俊一

⑳ 代 理 人 弁理士 中路武雄

千葉市川崎町1番地川崎製鉄株

明 細 書

1. 発明の名称

鋼板のりん酸塩処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) りん酸塩処理液中に鋼板を浸漬してりん酸塩皮膜を形成する鋼板のりん酸塩処理方法において、Zn、FeまたはMnの第1りん酸塩を主成分とし促進剤として酸化剤を添加しないりん酸塩処理液を使用し、パルス電流もしくは正逆反転サイクル電流で前記鋼板を電解することによつて前記りん酸塩皮膜を促進形成することを特徴とする鋼板のりん酸塩処理方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は鋼板のりん酸塩処理方法に係り、特に酸化剤の添加を必要とせず速やかにりん酸塩皮膜を形成できる処理方法に関する。

従来のりん酸塩化成処理方法は、Zn、Fe、Mn等の第1りん酸塩を主成分とした水溶液を鋼板表面に接触させ、化学反応によつて鋼板表面を腐食し、溶出してくるFe<sup>++</sup>イオンにより不溶性の第

3りん酸塩の結晶を鋼板表面に皮膜状に生成させるものである。この反応を促進するために、Ni<sup>++</sup>イオンなどを添加しているが、鋼板ストリップを連続処理するには、冷延鋼板で10秒以上、電気亜鉛めつき鋼板のめつき面で5～10秒の反応時間が必要であり、高速のラインスピードの装置に適用するには、長い処理槽を必要とした。

かつ、化学的反応による結晶生成、成長は液温、液との相対速度などに直接大きく影響され、また鋼板表面の活性度により反応性が異なるためりん酸塩皮膜の密度、付着量の制御が困難で再現性が得難い欠点を有していた。

また上記反応の律速段階であるカソード反応を促進するため、一般に硝酸塩などの酸化剤を添加するがこの場合にはりん酸塩処理後の鋼板の水洗が不十分であると、塗装後の耐食性に問題を生じ、特にブリストアが生じやすくなる。このため酸化剤を使用すると水洗量が増大する問題があつた。

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、酸化剤の添加を必要とせず、りん酸塩皮膜の

形成が速い処理方法を提供するにある。

本発明の要旨とするところは、次のとおりである。

すなわち、りん酸塩処理液中に銅板を浸漬してりん酸塩皮膜を形成する銅板のりん酸塩処理方法において、Zn、FeまたはMnの第1りん酸塩を主成分とし促進剤として酸化剤を添加しないりん酸塩処理液を使用し、パルス電流もしくは正逆反転サイクル電流で前記銅板を電解することによつて前記りん酸塩皮膜を促進形成することを特徴とする銅板のりん酸塩処理方法である。

本発明の詳細を図示の例により説明する。第1図は本発明で使用するりん酸塩処理装置の側面図である。銅帯2は出入口にダムロール4を配し処理液6を満した処理槽8に浸漬され、上下の電極板10と対向している。電源12はパルス電源もしくは正逆反転サイクル(Priodical Reverse以下PRと称する)電源であり、通電ブラシ14、通電ロール16を介して銅帯2に給電され電極10との間で電解処理が行われる。また銅帯2の給電

時の電気接触を確実にするため、給電ロール16にはバックアップロール18が設けられている。

通常、電解処理においては直流電流を用いることが多いが、りん酸塩処理では直流を用いても望ましいりん酸塩皮膜は得られない。その理由は明確でないが、次のように考えられる。すなわち、被処理面を陽極にして電解を行うとりん酸塩の粗大結晶が得られるのは銅板表面が陽極的に溶解し、 $Zn^{++}$ または $Fe^{++}$ のイオンが液中に供給され、不溶性の第2、第3りん酸塩を形成するには有利であるが、銅板表面が溶解しているため、十分な数のりん酸塩析出核が銅板表面に根付かないためと考えられる。

また被処理面を陰極にして電解すると $H_2$ ガスの発生のみを生じ、 $Zn^{++}$ または $Fe^{++}$ イオンの供給がないため、第2、第3りん酸塩を形成できない。

しかし、本発明法においては、パルス電流もしくはPR電流で電解することにより、迅速にりん酸塩皮膜を形成することができる。その理由は次

の如く考えられる。すなわち、パルス電流もしくはPR電流によつて被処理面を陽極的に電解している期間に $Zn^{++}$ または $Fe^{++}$ イオンの溶出が生じ第2、第3りん酸塩となり、パルス電流の休止期間、またはPR電解の銅板が陰極である期間には銅板表面においては $H_2$ が発生し、pHが上昇し第2、第3りん酸塩が不溶性となり、りん酸塩結晶を銅板表面に形成し成長する。被処理面の化学溶解および陽極溶解においては銅板表面のより卑な部分から優先的に溶解するので貴な部分であるりん酸塩結晶は溶解されることなく残存し、再び成長を続けることができると考えられる。

本発明法は上記の如き機構でりん酸塩皮膜を形成するので、従来のりん酸塩処理方法においては処理液の組成に不可欠であつた酸化剤の添加の必要がなくなつた。従来酸化剤の添加を必要とした理由は無電解の通常のりん酸塩処理において、金属例えばZnの溶解速度はカソード反応で律速されるので、カソード反応を促進するために $H^+$ を硝酸根などの酸化剤で $H_2O$ に酸化除去することによ

つて復極を速める必要があつたためである。これに対し、本発明の電解法においては、被処理面が陽極となる期間に銅板表面から電気化学的に溶解を制御できる。

本発明法は上記の如く硝酸塩などの酸化剤を添加する必要がないので、りん酸塩処理後の水洗不十分による耐食性、ブリストアの発生等の問題がなく、洗浄水を減少させることができる。

#### 実施例

2種の供試材を第1表に示した条件でりん酸塩処理を行つた。すなわち、槽長約2m、電極長さ1mの処理槽において、第1供試材はパルス電流を使用し、第2供試材はPR電流を使用した。いずれも同じく第1表に示したりん酸塩皮膜付着量を迅速に付着することができた。

また、両者共に処理後の表面は均一な外観を示し、走査型電子顕微鏡による観察の結果、結晶は緻密で俗に「すけ」と呼ばれる結晶異常部分はほとんど発生しなかつた。また塗装後の耐食性はいずれも同等付着量の通常のりん酸塩皮膜と差が認

第 1 表

項目	1	2
供 試 材	100mm幅の亜鉛めつき鋼帯	100mm幅の冷延鋼帯
ラインスピード(m/min)	20	12
電 解 浴 組 成	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	50
	$\text{Na}_2\text{PO}_4$	—
	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3
電 解 条 件	第2図に示す如くピーク電流100A/dm <sup>2</sup> 、オンタイム10ミリ秒、オフタイム90ミリ秒に設定し、パルスのオンタイムにおいて亜鉛めつき鋼帯が陽極となるような極性とした。	第3図に示す如くPR電流を用い、20A/dm <sup>2</sup> の陽極処理50ミリ秒と、5A/dm <sup>2</sup> の陰極処理100ミリ秒のPR電解をした。
電解処理時間(秒)	3	5
りん酸塩皮膜付着量(g/m <sup>2</sup> )	1.7	1.2

められなかった。

本発明は上記実施例からも明らかな如く、酸化剤を無添加のりん酸処理溶液を使用し、パルス電流もしくは正逆反転サイクル電流で銅板を電解することによつて、高速のラインスピードに適したりん酸塩処理を可能とし、また処理銅板の洗浄水を減少させる効果をあげることができた。

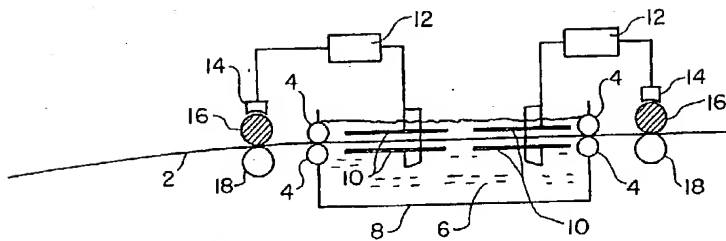
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例のりん酸塩処理装置の模式側面図、第2図は実施例のパルス電流の波形図、第3図は実施例の正逆反転サイクル電流の波形図である。

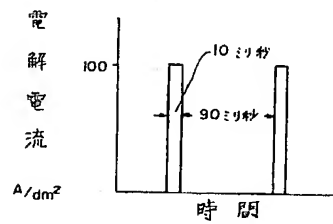
- 2 … 銅帯、 6 … 処理液、  
8 … 処理槽、 10 … 電極板、  
12 … 電源、 16 … 通電ロール。

代理人 弁理士 中 路 武 雄

第 1 図



第 2 図



第 3 図

